

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12326

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 20/26
12/04
22/40
246/00
G 0 3 F 7/004

識別記号

5 0 1

F I
C 0 8 F 20/26
12/04
22/40
246/00
G 0 3 F 7/004

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-165935

(22)出願日 平成9年(1997)6月23日

(71)出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号
(72)発明者 野崎 耕司
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(72)発明者 矢野 映
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(74)代理人 弁理士 伊東 忠彦

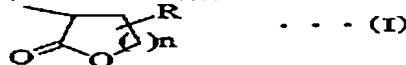
(54)【発明の名称】 酸感応性重合体、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、および半導体装置の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 KrFあるいはArFエキシマレーザの波長に対して実用可能な感度で、膨潤のない微細なレジストパターンを、密着性良く、しかも安価に形成できるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 化学增幅型のレジスト組成物において、光酸発生剤とともに含まれる酸反応性重合体が、次式

(I)により表されるラクトン部分



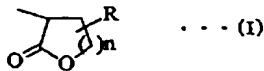
(nは1~4の整数であり、Rは水素あるいは任意のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基であり、エステル結合している2位を除く任意の位置に結合できる)をカルボキシル基の保護基として含み構成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩基性水溶液に不溶な被膜形成性の重合体であって、次式(I)

【化1】



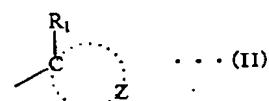
(nは1～4の整数であり、Rは水素あるいは任意のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基であり、エステル結合している2位を除く任意の位置に結合できる)により表されるラクトン構造を、樹脂側鎖のカルボキシル基の保護基として含有し、さらに、樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基を含む酸感応性重合体。

【請求項2】 前記ラクトン部分が、2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンであることを特徴とする、請求項1記載の酸感応性重合体。

【請求項3】 前記酸感応性重合体における構成モノマー単位が、(メタ)アクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー構成単位、N-置換マレイミド系モノマー単位からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする請求項1又は2記載の酸感応性重合体。

【請求項4】 前記酸感応性重合体における追加の酸性官能基が、酸によって離脱可能な、次式(II)

【化2】



(上式において、R1は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれかであっても良く、ZはR1が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)により示される保護基を含有するカルボキシル基を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の酸感応性重合体。

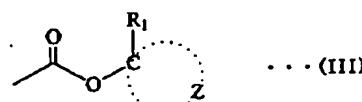
【請求項5】 前記追加の酸性官能基に、光酸発生剤から生じる酸の作用により離脱しうる構造を持った多環性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位を含有することを特徴とする、請求項1～5に記載の酸感応性重合体。

【請求項6】 前記モノマー単位の酸によって離脱しうる構造を持った多環性脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基またはノルボルニル基を含むことを特徴とする請求項5記載の酸感応性重合体。

【請求項7】 前記追加の保護基含有カルボキシル基が、次式(III)

【化3】

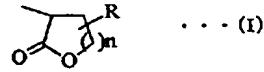
2



(上式において、R1およびZはそれぞれ前記定義に同じである。)で表されることを特徴とする、請求項6記載の酸感応性重合体。

【請求項8】 次式(I)

【化4】



10

20

20

30

30

30

40

40

50

(nは1～4の整数であり、Rは水素あるいは任意のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基であり、エステル結合している2位を除く任意の位置に結合できる)により表されるラクトン構造を、樹脂側鎖のカルボキシル基の保護基として含有し、さらに、樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基を含む、塩基性水溶液に不溶が被膜形成性の酸感応性重合体と、

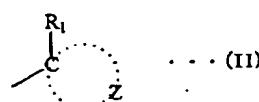
結像用放射線を吸収して分解すると前記の酸に不安定な保護基を脱離せしむる酸を発生可能な光酸発生剤とを含み、前記酸に不安定な保護基が、脱離後は塩基性水溶液に可溶となりうることを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物。

【請求項9】 前記ラクトン部分が、2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンであることを特徴とする、請求項8記載のレジスト組成物。

【請求項10】 前記酸感応性重合体における構成モノマー単位が、(メタ)アクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、およびスチレン系単位からなる群から選ばれた一員であることを特徴とする請求項8または9記載のレジスト組成物。

【請求項11】 前記酸感応性重合体における追加の酸性官能基が、酸によって離脱可能な、次式(II)

【化5】



(上式において、R1は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれかであっても良く、ZはR1が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)により示される保護基を含有するカルボキシル基を有することを特徴とする、請求項8～10のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

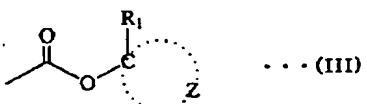
【請求項12】 前記追加の酸性官能基に、光酸発生剤から生じる酸の作用により離脱しうる構造をもつた多環

性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位を含有することを特徴とする、請求項8～11に記載のレジスト組成物。

【請求項13】 前記モノマー単位の酸によって脱離し、うる構造を持った多環性脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基またはノルボルニル基を含むことを特徴とする請求項12記載のレジスト組成物。

【請求項14】 前記追加の保護基含有カルボキシル基が、次式 (III)

【化6】



(上式において、R₁ および Z はそれぞれ前記定義に同じである) で表されることを特徴とする、請求項13記載のレジスト組成物。

【請求項15】 石英基板上に被膜を形成した場合、深紫外領域波長における吸光度が1.75以下であることを特徴とする、請求項8～14のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項16】 乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる溶媒群から選択した溶媒を、単独あるいは複数組み合わせた溶剤を含むことを特徴とする請求項8～15のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

【請求項17】 酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、あるいはプロピレングリコールメチルエーテルからなる溶媒群から選択した溶媒を、添加溶媒として含むことを特徴とする請求項16記載のレジスト組成物。

【請求項18】 請求項8～17のいずれか一項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、前記レジスト組成物中の光酸発生剤の分解を誘起し、放射線により露光する工程と、前記露光工程の後、前記レジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項19】 請求項8～17のいずれか一項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、前記レジスト組成物中の光酸発生剤の分解を誘起し、放射線により露光する工程と、前記露光工程の後、前記レジスト膜を塩基性水溶液で現像し、レジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクに、前記基板をエッティングする工程とよりなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項20】 前記レジスト膜を形成する工程は、前記レジスト組成物の溶液を、前記基板上に0.1～2μmの厚さに形成するように実行されることを特徴とする請求項19記載の半導体装置の製造方法。

【請求項21】 前記露光工程は、KrFエキシマレーザを使って実行されることを特徴とする請求項19または20記載の半導体装置の製造方法。

【請求項22】 前記露光工程は、ArFエキシマレーザを使って実行されることを特徴とする請求項19または20記載の半導体装置の製造方法。

【請求項23】 前記現像工程は、前記塩基性水溶液として、アルカリ性水溶液を使って実行されることを特徴とする請求項19～22のいずれか一項記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塩基性水溶液によって現像可能なレジスト組成物、及びパターン形成方法に関する。近年、半導体集積回路は高集積化が進みLSIやVLSIが実用化されており、配線パターンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでいる。このため微細加工技術を確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、この要求の解決策として露光源の紫外線の波長を深紫外領域の短波長へと移行させている。さらに深紫外領域の波長の光源を用いた露光方法の研究も盛んに行われている。これにともないレジスト材料もこの様な短波長での光の吸収がより少なく、感度良好かつ高いドライエッティング耐性を合わせ持つ材料の開発が急務となっている。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体製造における新しい露光源としてフッ化クリプトンエキシマレーザ(波長248nm, 以下KrFと略す)を用いたフォトリソグラフィが盛んに研究されており、実用化も始まっている。この様な短波長光源に対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジストとして、化学增幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成がIBM社のH. Itoらによって提示されている(J. M. J. Frechet et al., Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982), H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson, ed., ACS, 11 (1984), USP 4,491,628 (1985))。その基本概念は、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて、見かけの量子収率を向上させて、高感度化を図るものである。

【0003】 これまで非常に広く研究、利用されている、t-ブロキシカルボニル(t-BOC)化ポリビニルフェノール(PVP)に、光によって酸を発生するPAG(Photo Acid Generator)を加えた化学增幅型ポジレジストを例にとってみると、レジストの露光部では、

露光後の加熱（P E B）によって、保護基であるt-BOC基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素となる。脱離時に生じるプロトン酸が触媒となって連鎖的に脱保護反応が進行し、露光部の極性が大きく変化する。これに対して、適切な現像液を選択することにより、レジスタパターンを形成する。

【0004】近年、ギガビットクラスのDRAM等の一層集積度の高いデバイスの作成に対して、より波長の短いArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザ（波長193nm）を用いたリソグラフィの研究も盛んになってきている。この波長では、従来のフェノール系樹脂を使った場合には、光の吸収が強く、基材樹脂から変更することが必須である。そこで、このような短波長で適用可能なレジストの開発が急務となってきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような波長で適用可能な化学增幅型レジストが近年盛んに研究されているが、その多くは多感性脂環族（例えばアダマンタン、イソボルナン、トリシクロデカン等）と呼ばれるエステル基を有するメタクリル酸系樹脂を用いている（例えばK.Nozaki et al,chem.Mater.,6,1492(1994),K.Nakano et al,Proc.SPIE,2195,194(1994),R.D.Allen et al,Proc.SPIE,2438,474(1994)等）。これらは、脂環族系エステル基を樹脂中に含むことによりレジストに不可欠なドライエッティング耐性を実現している。一方、脂環族基を用いることで現像時にレジストの剥がれが生じたり、露光部の溶解性が足りない問題が生じるため、カルボン酸ユニットを樹脂中に導入する、あるいは現像液を薄めたりIPAなどのアルコールを添加するといった手段が講じられてきた。

【0006】これらのような問題点を解決し、半導体量産で使用されている標準アルカリ現像液を使用することができ、実用可能な感度を有し、膨潤のない微細パターンを形成することが出来るレジスト組成物として、メバロニックラクトンと2-メチル-2-アダマンタノールをカルボン酸ユニットの保護基とする基材樹脂を用いた化学增幅型レジストが報告されている（K.Nozaki et al,Jpn.J.App1.Phys.,35,L528(1996)）。これは、両方の保護基が脱離することで標準現像液で現像可能とし、またメバロニックラクトンの強い極性でレジストの基板密着性も向上させている。ただし、モノマーであるメバロニックラクトンメタクリレートの合成を低温で行わねばならず、原料のメバロニックラクトンが高価であることが問題であった。

【0007】本発明は、上記した問題を解決し、標準アルカリ現像液を使用することができ、実用可能な感度を有していて、安価に膨潤及び剥がれのない微細パターンを形成することが出来る新規な酸感応性重合体、およびレジスト組成物を提供することにある。本発明の目的は、また、KrfあるいはArFエキシマレーザ等に代

表される深紫外領域の露光光源にも対応可能で、ドライエッティング耐性にも優れた新規なレジスト組成物を提供することにある。本発明のもう一つの目的は、露光部と未露光部の極性の差を大きくして、高感度、高コントラスト及び高解像度とを兼ね備える微細なパターンが形成可能な新規なレジスト組成物を提供することにある。

【0008】さらに本発明のもう一つの目的は、このようなレジスト組成物を使用してレジストパターンを生成する方法、およびかかるレジスタパターンを使った半導体装置の製造方法を提供することにある。

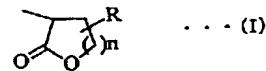
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した課題を解決すべく銳意研究の結果、化学增幅レジスト組成物において、基材樹脂として使用する重合体として、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体を使用し、かつその重合体のカルボキシル基の保護基として、特定のラクトン部分を有しかつ、樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基とを含む化合物を使用することが重要であるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明はその一つの面において、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、但し、前記した追加の酸性官能基の酸に不安定な保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となりうる酸感応性重合体と、露光用放射線を吸収して分解すると前記酸に不安定な保護基を脱離しうる酸を発生可能な光酸発生剤とを含んでなり、その際、前記酸感応性重合体が次式（I）により表されるラクトン構造を前記カルボキシル基の保護基として含有することを特徴とする、塩基性水溶液で現像可能なレジスト組成物である。

【0011】

【化7】



【0012】（nは1～4の整数であり、Rは水素あるいは任意のアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基であり、エステル結合している3位を除く任意の位置に結合できる）

本発明によるレジスト組成物において、その基材樹脂として用いられる酸感応性重合体は、上記したラクトン構造を含むモノマー単位と樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基を含む共重合体から、それらのモノマー単位と任意のその他のモノマー単位との三元共重合体等までの、種々の重合体を包含する。

【0013】ここで使用する重合体は、好ましくはそれを構成するモノマー単位の少なくとも一つが、保護基含有カルボキシル基を有する（メタ）アクリレート系モノマー単位、すなわちアクリレート系及びメタアクリレー

ト系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位、または短環性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位であるものである。また、多環性脂環式炭化水素部分にアダマンチル基、ノルボルニル基等に代表される構造を含むモノマー単位であればなお好ましい。

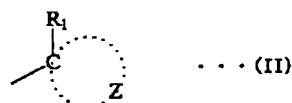
【0014】さらにまた、本発明のレジスト組成物はそれを石英基板上に被膜を形成した場合、好ましくは深紫外領域の露光光源の波長(180~300nm)における吸光度が1.75以下であることが好ましい。これ以上の吸光度では、レジスト膜厚を0.4μmとした場合にその透過率が20%以下となり、パターンの形成が著しく困難になる。

【0015】前記した酸感応性共重合体の場合、保護基含有カルボキシル基を有するモノマー単位の重合相手モノマー単位が、追加の保護基含有カルボキシル基を有していることも好ましい。すなわち、酸感応性共重合体は、前記したラクトン部分を保護基として含有する第一の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位に加えて、酸に不安定な第二の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位を有していても良く、かつそのような組み合わせも好ましい。

【0016】ここで、第二の保護基含有カルボキシル基を含むモノマー単位は、好ましくはそのモノマー単位の側鎖に追加の前記光酸発生剤からの酸の作用により脱離可能な保護基を含有するカルボキシル基を有し、かつその際次式(II)により表せられる構造を前記カルボキシル基の保護基として含有しているようなモノマー単位である。

【0017】

【化8】

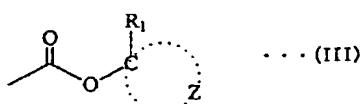


【0018】(上式において、R1は1~4個の炭素原子を有する直鎖、もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、ZはR1が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)

第二の保護基含有カルボキシル基は、いろいろな形態で存在しうるが、好ましくは次式(III)により表される。

【0019】

【化9】



【0020】(上式において、R1およびZはそれぞれ

前記定義に同じである)

本発明のレジスト組成物は、好ましくは乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、またはそれらの混合物からなる群から選ばれた溶媒に溶解した溶液の形で提供される。またこのレジスト溶液は、必要に応じて酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル、およびその混合物からなる群から選ばれた溶媒を補助溶媒としてさらに含んでいても良い。

【0021】また本発明は、本発明のレジスト組成物を被処理基板上に塗布する工程と、形成されたレジスト膜を前記レジスト組成物の光酸発生剤の分解を誘起しうる結像用放射線で露光する工程と、前記露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含んでなることを特徴とする、レジストパターンの形成方法および、このようにして形成されたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う半導体装置の製造方法を提供する。

【0022】本発明によるレジストパターンの形成方法あるいは半導体装置の製造方法において、被処理基板上に形成されたレジスト膜は、前記露光工程の前と後に、加熱処理するのが好ましい。すなわち本発明では、レジスト膜をその露光前にプリベーク処理するとともに、露光の後であって現像を行う前に、先にP E B (ポストエクスposure・ベイキング)として説明したところのポストベーク処理を行う。これらの加熱処理は、定法に従って有利に実施することが出来る。

【0023】本発明の酸感応性共重合体の場合、その共重合体中に占める前式(I)のラクトン部分をエステル基に有するモノマー単位の含有率は0.1~80mol%が好ましく、より好ましくは10~50mol%が推奨される。これらのモノマー単位の含有率が10mol%を下回ると、レジストの基板密着性が損なわれ満足のいくパターンングが不可能になり、また逆に60mol%を上回ると、酸脱離可能な追加の保護基部分を含むモノマー単位が少なくなるため微細パターンの形成に不利になり、さらに80mol%を上回ると、塩基性水溶液に樹脂自身が溶解可能に変化してしまう。

【0024】光酸発生剤(PAG)の含有量は、0.1~50wt% (ポリマ重量に対する百分率)が推奨されるが、より好ましくは1~15wt%が推奨される。また本発明に用いられる重合体の重量平均分子量は2000~100万の範囲が推奨されるが、より好ましくは5000~5万の範囲が推奨される。レジスト溶液に加える添加溶剤は、溶質の溶解性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合、通常主溶媒に対して1~30wt%加えられるが、より好ましくは10~20%加えることが推奨される。

【0025】現像液として使用される塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表されるI, II族に属する金属水

酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液が挙げられるが、より好ましくは水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) の水溶液であり、現像効果の向上のため界面活性剤の様な添加物を加えても良い。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明によるレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法は、以下の詳細な説明から容易に理解できるように、種々の好ましい形態で実施することが出来る。本発明は、被処理基板上にポジティブなレジストパターンを形成するための、塩基性水溶液により現像可能な化学增幅型レジスト組成物に関するものである。このレジスト組成物は前記したように、(a)モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基とは異なる酸性官能基に酸に不安定な任意の保護基を有し、これが側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となりうる酸感応性重合体と、(b)結像用放射線を吸収して分解すると、酸に不安定な保護基を脱離させうる酸を発生可能なPAG

(光酸発生剤)とを含んでなり、その際前記酸感応性重合体が、前式(I)または(II)により表されるラクトン部分を前記カルボキシル基の保護基として含有している。

【0027】本発明のレジスト組成物では、基材樹脂の酸感応性重合体において、保護基含有カルボキシル基とは異なる酸性官能基に酸触媒の存在下、加熱により容易に脱離する任意の保護基を導入する。かかる保護基は、その脱離によってプロトン酸を再生する化学增幅作用を生じ、このため本発明のレジスト組成物体は高感度を達成できる。また、保護基の脱離後は酸性官能基が生成するため、レジスト膜の露光部はアルカリ可溶となり、従って塩基性水溶液で現像後ポジティブパターンが形成できる。さらに、式(I)で表されるラクトンは極性が高く、弱いアルカリ可溶ユニットであるため、前記の酸に不安定な保護基の脱離と相まって、露光部ではより高いアルカリ可溶性が実現できる。なお、本発明では重合体において生じる極性変化を用いてパターン形成を行っているため、膨潤のないパターンが得られる。

【0028】本発明のレジスト組成物において基材樹脂として用いられる酸感応性重合体の構造は、上記したような条件、特に化学增幅のメカニズムのための条件を満たす限りにおいて、特に限定できるものではないが、ノボラックレジスト並のドライエッキング耐性を得ることと、それが酸脱離性を併せ持つことを考慮に入れた場合、多環性脂環式炭化水素系化合物をエステル基に有するアクリレート系モノマー単位やメタアクリレート系モノマー単位との重合体、またはビニルフェノール系重合体、N-置換マレイミド系重合体、スチレン系重合体などを使用することが推奨される。特に、アクリレート系

及びメタクリレート系重合体は、露光光源として深紫外線、特に250 nm以下の波長を持つ光源を使用する場合に、その波長の光の吸収が小さい点において重要である。換言すると、深紫外線を露光光源とする場合には、一般的に深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まないような構造を有する重合体を使用することが望ましい。

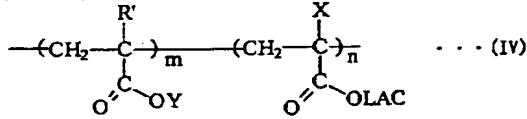
【0029】ArFエキシマレーザのような極短波長領域の露光波長を光源として用いる場合には、ドライエッキング耐性とともに、当該波長(193 nm)における透明性がレジストパターンの形成にとってさらに重要となるため、上記したようにドライエッキング耐性の高いアダマンチル基、ノルボルニル基等に代表されるような多環性脂環式炭化水素構造を含有し、かつ脱離可能なエステル基を有する重合体、とりわけアクリレート系及びメタクリレート系重合体の使用が推奨される。

【0030】上記したようなアクリレートあるいはメタクリレート系重合体及びその他の酸感応性重合体の分子量(重量平均分子量、Mw)は、広い範囲で変更可能であるが、好ましくは2,000~1,000,000の範囲であり、より好ましくは3,000~50,000である。本発明において、使用することのできる酸感応性重合体は、(メタ)アクリレート系重合体を主体とするものを参照し説明すると、次式(IV)に示すとおりである。なお(メタ)アクリレート系3成分共重合体もこれに準じて構成することができる。なお、これらの重合体は先にも説明したように酸感応性を有する限り、その他の適当なモノマー単位と組み合わせて任意の共重合体(二成分以上のものも含む)を構成していくても良い。

【0031】本発明において、使用することのできる酸感応性重合体は、前記(メタ)アクリレート系重合体を主体とするものを参照して説明すると、次式(IV)に示すとおりである。

【0032】

【化10】



【0033】なお(メタ)アクリレート系3成分共重合体もこれに準じて構成することができる。上式において、R'は水素を表すかもしくは任意の置換基、例えばハロゲン、アルキル基、メチロール基等を表し、Yは任意の酸脱離性保護基、例えばtBu基、テトラヒドロビラニル基、イソボルニル基、2-メチル-2-アダマンチル基に代表されるものを表す。m、nは各モノマー単位のモル比であり、m+n=1である。XあるいはLACは、それぞれ特に断りのない限り水素原子、ハロゲン原子(塩素、臭素等)、低級アルキル基(メチル基、エ

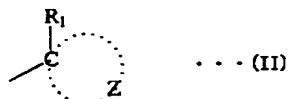
チル基等)、シアノ基、その他であり、前式(I)のラクton部分を表す。

【0034】本発明で挙げた(メタ)アクリレート系重合体は、高分子化学において一般的に用いられている重合法を使用して調整することができる。例えば、所定のモノマー成分を、フリーラジカル開始剤として汎用されるAIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)の存在下加熱することによって有利に調整することができる。また、(メタ)アクリレート系重合体以外の酸感応性重合体も、同様に定法に従って有利に調整することができる。

【0035】また、本発明のレジスト組成物においてその中に基材樹脂として含まれる酸感応性重合体が共重合体の形態をとる場合、第二の酸に不安定な保護基含有酸性官能基を含むモノマー単位は、より好ましくは次式(II)により表せられる構造を前記酸性官能基の保護基として含有しているようなモノマー単位である。

【0036】

【化11】

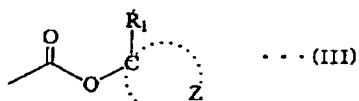


... (II)

【0037】(上式において、R₁は1~4個の炭素原子を有する直鎖、もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、ZはR₁が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)また、第二の酸に不安定な保護基含有酸性官能基は、いろいろな形態で存在しうるというものの、好ましくは次式(III)により表される。

【0038】

【化12】



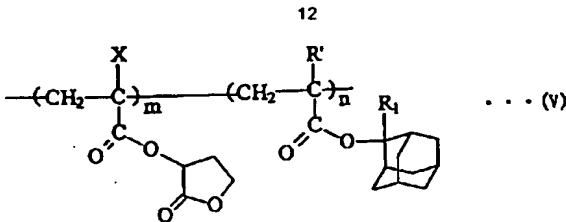
... (III)

【0039】(上式において、R₁およびZはそれぞれ前記定義に同じである)

さらに詳しく述べると、それぞれのモノマー単位は保護基含有カルボキシル基を有し、本発明の実施において有利に使用できる酸感応性共重合体は、好ましくは次式(V)によって表される共重合体である。さらに詳しく述べると、それぞれのモノマー単位が保護基含有カルボキシル基を有し、本発明の実施において有利に使用できる酸感応性共重合体は、好ましくは次式(V)によって表される共重合体である。

【0040】

【化13】

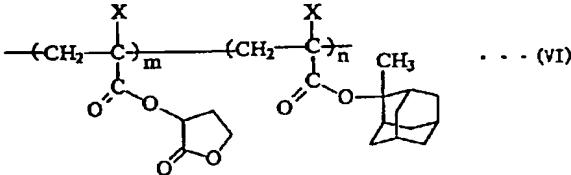


... (V)

【0041】(上式において、R₁、R'、X、mおよびnは前記定義に同じであり、主鎖の炭素原子に結合した置換基R'およびXは、同一もしくは異なっていても良く、好ましくは水素原子もしくはメチル基である)本発明の実施において、さらに有利に使用することができる酸感応性共重合体は、次式(VI)に示されるγ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体である。

【0042】

【化14】



... (VI)

【0043】(Xはメチル基あるいは水素で同一もしくは異なっていても良い)

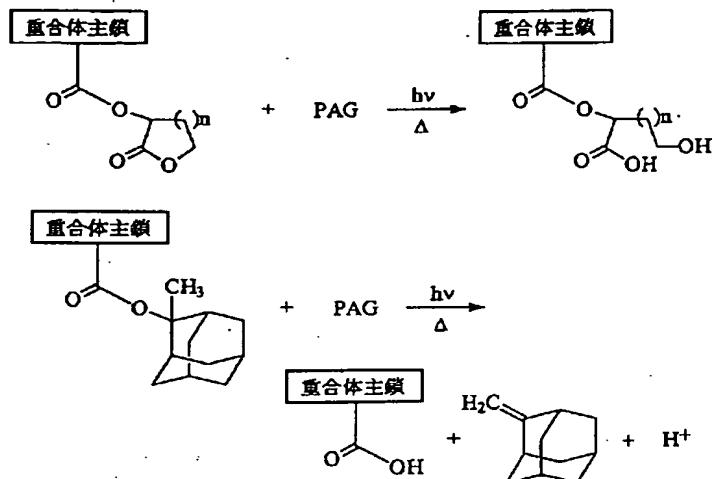
このような共重合体あるいは、他の多環性脂環式エステルを含むレジスト組成物は、高いドライエッティング耐性(RIE耐性)を得ることを示す。ここで、現在汎用されているノボラックレジスト並のRIE耐性を得ようとするならば、共重合体中の第2のモノマー単位である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートの含有量を50mol%程度にする必要がある。またこの共重合体は共役二重結合や芳香族環を含まない構造であるため、ArFエキシマレーザのような極短波長(193nm)において透明である。

【0044】上記したような共重合体における第1のモノマー単位であるγ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレートの含有率は20~70mol%が好ましく、より好ましくは30~60mol%が推奨される。これらのモノマー単位の含有率が20mol%を下回ると、パターンの剥がれが顕著になり、また逆に80mol%を上回ると、塩基性水溶液に樹脂自身が溶解可能に変化してしまう。かかるモノマー単位の含有率は、さらに好ましくは40~60mol%である。

【0045】また、上記したような第2のモノマー単位を含む共重合体における化学增幅のメカニズムは、一般的な化学增幅のメカニズムに同じであり、これに第1のモノマー単位におけるラクトンによるアルカリ可溶性の効果が付加される。すなわち、(メタ)アクリル酸の重合体は深紫外領域で高い透明性を有することが良く知られており、また例えば、前式(VI)によって表される共

重合体では、その構造において含まれる2種類のエステル部が、それぞれ190~250nmにおいてモル吸光係数の大きな発色団を含まないので、適量のPAG(光酸発生剤)を組み合わせれば、深紫外線を用いた露光にも有利に対応できる高感度なレジスト組成物が得られる。

【0046】前式の重合体をレジストの基材樹脂とした場合、レジスト露光部では次のような反応が別々あるいは



【0048】上記したような共重合体に代表される組み合わせでは、プロトン酸を再生するような脱離反応が起こるため、容易に高感度を達成することができる。また、官能基の脱離後にはカルボン酸が生成し、他方のラクトン部分もアルカリ可溶性のため、レジスト膜の露光部は塩基性水溶液に可溶となり、従って現像によって露光部が溶解したポジティブパターンが得られる。この場合、基材樹脂において生じる極性変化を利用しているため、膨潤のないパターンが得られる。

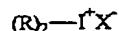
【0049】本発明の化学增幅型レジストにおいて、上記したような酸感応性重合体と組み合わせて用いられるPAGは、レジストの化学において一般的に用いられているPAG、すなわち紫外線、遠紫外線、真空紫外線、X線、等の放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質を用いることができる。本発明において使用できるPAG

30 Gは、以下に列挙するものに限定はされないが、次のようなものを包含する。

(1) オニウム塩類：上式においてRは置換もしくは非置換の芳香族環または脂環式基を表し、XはBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、ClO₄⁻などを表す。

【0050】

【化16】

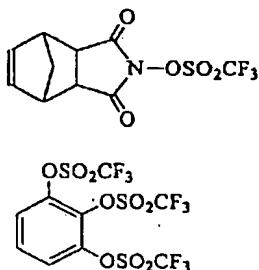


【0051】(2) スルホン酸エステル類：

【0052】

【化17】

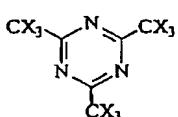
(2) スルホン酸エステル類:



【0053】(3) ハロゲン化物類:

【0054】

(3) ハロゲン化物類:



【0055】これらのPAG(光酸発生剤)は、本発明のレジスト組成物においていろいろな量で使用することができる。PAGの使用量は、0.1～50wt% (ポリマ重量に対する百分率)が推奨されるが、より好ましくは1～15wt%が推奨される。しかしながら、本発明のレジスト組成物では露光波長における吸光度(膜厚1μmのレジスト被膜を石英基板上に形成したとき)が1.75以下になるように、重合体並びにPAGの構造およびPAGの使用量を考慮することが好ましい。

【0056】本発明のレジスト組成物は、通常上記した酸感応性重合体及びPAGを適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で有利に使用することができる。レジスト溶液の調整に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が推奨されるが、これらに限定はされない。また、これらの溶媒は単独で使用しても良いが、必要に応じて2種類以上の溶媒を混合使用しても良い。これらの溶媒の使用量は特に限定されないが、スピンドラフ等の塗布に適当な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量で使用するのが好ましい。

【0057】また、本発明のレジスト溶液には必要に応じて、上記したような溶媒(主溶媒)に加えて補助溶媒を使用しても良い。補助溶媒は、溶質の溶解性並びに溶液の塗布均一性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合や塗布均一性が所望の状態でない場合に、通常主溶媒に対して1～30wt%の範囲で添加するのが好ましく、より好ましくは10～20wt%である。有用な補助溶媒の例は以下に限定されるものではな

20

いが、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル等を含む。

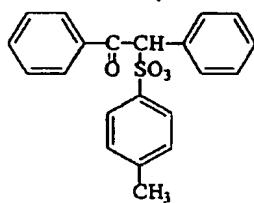
【0058】本発明は、また上記したようなレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストパターン、特にポジティブなパターンを形成する方法も提供する。本発明のポジティブレジストパターンの形成は、通常次のようにして実施することができる。まず、被処理基板上に本発明のレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板でよく、そのいくつかの例として、シリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などを挙げることができる。また、これらの基板に上方には、必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化膜層、配線用金属層、層間絶縁膜層、磁性膜などが存在していても良く、また各種の配線、回路等が作り込まれていても良い。さらにこれらの基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、定法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)等を挙げることができる。

30

【0059】レジスト組成物の塗布は、上記したように、それをレジスト溶液として非処理基板上に塗布することができる。レジスト溶液の塗布は、スピンドラフ、ロール塗布、ディップ塗布などの常用の技法があるが、特にスピンドラフが有用である。レジスト膜厚は約0.1～200μmの範囲が推奨されるが、KrFやArFなどのエキシマレーザでの露光の場合は、0.1～1.5μmの範囲が推奨される。なお、形成されるレジストの膜厚は、その使途などのファクタに応じて広く変更することができる。

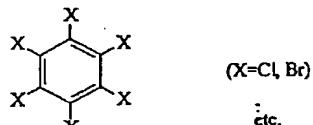
40

【0060】基板上に塗布したレジスト膜は、それを結



etc.

【化18】



(X=Cl, Br)

etc.

像用放射線で選択的に露光する前に、約60～180℃の温度で約30～120秒間に渡ってプリベークすることが好ましい。このプリベークは、レジストプロセスでの常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えはホットプレート、赤外線加熱オーブンマイクロ波加熱オーブンなどを挙げることができる。

【0061】次いで、プリベーク後のレジスト膜を常用の露光装置で結像用の放射線で選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線、深紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、その他である。露光条件はその都度適当な条件を選択することができるが、特に本発明では先にも述べたようにエキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ及び波長193nmのArFレーザ）を露光光源として使用するのが有利である。付言すると、本願明細書では“放射線”なる語を用いた場合、これらのいかなる光源からの放射線をも意味するものとする。

【0062】露光後のレジスト膜をPEBすることによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは脱離反応が十分に起こる範囲であれば先のプリベークと同様にして行うことができる。例えはベークは典型的には約60～180℃の温度で約30～120秒間行うが、所望のパターンサイズ、形状などによって調節することが好ましい。

【0063】PEBの後、レジスト膜を現像液としての塩基性水溶液で現像する。この現像には、スピンドベロッパ、ディップデベロッパ、スプレーデベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。ここで現像液として使用される塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表されるI, II族に属する金属水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液が挙げられるが、より好ましくは水酸化テラメチルアンモニウム（TMAH）の水溶液であり、現像効果の向上のため界面活性剤の様な添加物を加えても良い。現像の結果として、レジスト膜の露光量域が溶解除去せしめられ、未露光量域のみがポジティブレジストパターンとして基板上に残留する。

【0064】

【実施例】下記の実施例は、本発明の酸感応性重合体の合成及びレジスト組成物の調整、並びにレジストパターンの形成に関して詳細に説明したものである。なお、下記実施例はほんの1例であって、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【実施例1】

γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレートの合成
十分に乾燥させた200mlの3つ口フラスコに滴下ロート、塩化カルシウム管、窒素導入管を付け、系内を窒素置換する。テフロンコーティングされたスターーラーバー、50mlの乾燥塩化メチレン、2-ヒドロキシ-γ

-ブチロラクトン5.0g（48.9mmol）、乾燥トリエチルアミン5.45g（53.9mmol）を導入し、窒素雰囲気下0℃で攪拌する。あらかじめ滴下ロートに入れてあったメタクリル酸クロリド5.11g（48.9mmol）を1時間かけて滴下し、その後2時間室温で攪拌する。反応溶液を300mlの分液ロートに移し、反応溶液を100mlの水、次いで飽和食塩水で洗浄した。水層は塩化メチレンで3回抽出し、先の有機層に加える。集めた有機層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、乾燥後の有機層を濾紙で濾過し、濾液の溶媒を減圧下留去した。得られた褐色のオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製したところ、無色透明の油状目的物が得られた。

【0065】収量 7.25g (78.1%)
¹H NMR (CDCl₃, d, J in Hertz) : 1.98 (3H, s), 2.35 (1H, m), 2.76 (1H, m), 4.35 (1H, m), 4.51 (1H, m), 5.43 (1H, t, J=6.5), 5.70 (1H, s), 6.22 (1H, s)

ただし、カッコ内のsは一重項、dは二重項、mは多重項を示す。

【実施例2】

γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレートと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体の合成
100mlのナスフラスコにγ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート3g（17.6mmol）、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート3.51g（14.4mmol）、マグネチックスターラーバー、AIN788mg（4.8mmol, 15mol%）、ジオキサン10.7mlを入れ乾燥窒素雰囲気下70℃で8時間攪拌する。得られた粘性の高い溶液を、800mlのメタノールに滴下して沈殿させる。ガラスフィルタで樹脂を濾別し、45℃の真空オーブンで6時間乾燥させる。得られた樹脂をTHFに溶解させ、メタノールで沈殿精製を同様にさらに2度行って、45℃の真空オーブンで18時間乾燥させ、白色の樹脂粉末を得る。収量5.35g (82.2%)。

【0066】¹H-NMRにより組成比はラクトン：アダマンチル=51:49であった。

M_w: 14,900, M_w/M_n = 1.83 (標準ポリスチレン換算)

IRの分析結果は次の通りである。

IR (KRS-5, cm⁻¹) : 2913, 1791, 1737, 1261, 1147, 1103

【実施例3】

レジストパターンの形成

前記実施例2で合成した共重合体をPGMEA（プロピレングリコールメチルエーテルアセテート）に溶解して15wt%溶液とした。なお、この溶液には補助溶媒として8wt%のγ-ブチロラクトンも含まれた。得られた溶液に2wt%のトリフェニルスルfonylトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。

得られたレジスト溶液を0.2 μm のテフロンメンブランフィルタで濾過した後、HMD S処理を施したシリコン基板上にスピンドルコートし、120°Cで60秒プリベークを行い、0.7 μm 厚のレジスト被膜を形成した。これをAr Fエキシマレーザステッパー(NA=0.45)で露光した後、110°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリーンスした。露光量30.0 mJ/cm^2 で0.25 $\mu\text{mL}/\text{S}$ が解像した。

【実施例4】

レジストパターンの形成

前記実施例3のレジスト溶液を用いて同様にHMD S処理を施したシリコン基板上に0.4 μm 厚のレジスト被膜を形成した。これをAr Fエキシマレーザ露光機(NA=0.55)で露光した後、100°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリーンスした。露光量26 mJ/cm^2 で0.20 $\mu\text{mL}/\text{S}$ が解像した。

【実施例5】

レジストパターンの形成

前記実施例2で合成した共重合体を15wt%のPGMEA溶液とし、樹脂に対してジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを2wt%加えてレジストとした。これをHMD S処理を施したシリコン基板上にスピンドルコートし、120°Cで60秒プリベークを行い、0.4 μm 厚のレジスト被膜を形成した。これをAr Fエキシマレーザ露光装置で露光した後、100°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリーンスした。露光量20 mJ/cm^2 で0.20 $\mu\text{mL}/\text{S}$ が解像した。

【実施例6】

γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレートとイソボルニルメタクリレート共重合体の合成

100mlのナスフラスコにγ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート5.0g(29.4mmol)とイソボルニルメタクリレート6.54g(29.4mmol)、テフロンコーティングされたスターーラーバー、1.9.6mlのジオキサン、1.44g(8.8mmol)のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を入れ、窒素雰囲気下70°Cで8時間攪拌する。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ11のメタノールに滴下して沈殿させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg、45°Cで16時間乾燥させる。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈殿～乾燥操作を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得る。¹H NMRから、共重合比はラクトン：イソボルニル=4.9:5.1と判明した。この共重合体の248nmにお

ける透過率は9.6%、193nmでは6.5%（膜厚1 μm 、石英基板上）であり、透明性に優れている。

【0067】収量 8.61g (80%)

重橋平均分子量 15400 (標準ポリスチレン換算)、分散度 1.82

IR (KRS-5, cm⁻¹) : 2961, 1792, 1736, 1250, 1163, 1102

【実施例7】

レジストパターンの形成

前記実施例6で合成した共重合体を15wt%のPGMEA溶液とし、樹脂に対してトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを2wt%加えてレジストとした（補助溶媒として6wt%のγ-ブチロラクトンを含む）。これをHMD S処理を施したシリコン基板上にスピンドルコートし、120°Cで60秒プリベークを行い、0.4 μm 厚のレジスト被膜を形成した。これをAr Fエキシマレーザ露光装置で露光した後、100°Cで60秒間ペークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TM A H)現像液で現像後、脱イオン水でリーンスした。露光量32 mJ/cm^2 で0.20 $\mu\text{mL}/\text{S}$ が解像した。

【0068】図1は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造方法を示す。図1(A)を参照するに、Si基板1の表面にゲート酸化膜2を形成し、Pol y-Si(ポリシリコン)膜3をCVDにより形成し、リンなどのn型の不純物を注入し低抵抗化する。その後スパッタあるいはCVDによりWSi膜4を形成する。次いで図1(B)に示すように、本レジストを塗布した後プリベークを行いAr Fエキシマ露光機により露光後PEBを行い、アルカリ現像により0.25 μm のパターン5を形成する。このレジストパターン5をマスクとし異方性エッチングでWSi膜4およびPol y-Si膜3をエッチングしPol y-Si膜3およびWSi膜4からなるゲート電極を形成する。

【0069】次に、イオン注入によりリンを注入してLDD構造のN⁺拡散層6を形成する。レジストを剥離後、図1(C)のようにCVDにより酸化膜7を全面に形成する。次に図1(D)に示すように酸化膜7を異方性エッチングし、WSi膜4およびPol y-Si膜3からなるゲート電極側壁部サイドウォール8を形成する。次にWSi膜4およびサイドウォール8をマスクとしてイオン注入によりN⁺拡散層9を形成する。これを活性化させるため、窒素雰囲気中で熱処理し、その後酸素雰囲気中で加熱しゲート電極を熱酸化膜10で覆う(図1(E))。

【0070】その後、図1(F)に示すように層間絶縁膜11をCVDにより形成し、本レジストを塗布した後プリベークを行い、Ar Fエキシマ露光機により露光後PEBを行い、アルカリ現像により0.20 μm の微細ホールパターンを形成する。このレジストパターンをマ

スクとし異方性エッティングで層間絶縁膜11にコンタクトホールを開孔しA1配線12を形成しNチャネルの微細MOSトランジスタを完成する。

【0071】本発明では、レジスト組成物の一部を構成するラクトン部分が大きな多極子モーメントを有するため、レジスト膜中に短波長での光吸収が小さく、ドライエッティング耐性の大きい脂環族系エステル基が含まれている場合にも、レジストパターン5は、その下の被エッティング層4に強固に密着する。本発明のレジスト組成物ではラクトン部分を、安価な2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンより形成することにより、安価に、しかも従来のメバロニックラクトンを使った場合よりも高い収率で合成することが可能になる。

【0072】

【発明の効果】本発明によるレジスト組成物を使用すると、実用可能な感度で膨潤がなく、剥がれのない微細なポジティブレジストパターンを形成できる。また、このレジスト組成物の酸感応性重合体を共重合体の形とし、その第1のモノマー単位の側鎖に前記式(I)の構造の保護基含有カルボキシル基を含ませることに加えて、第2のモノマー単位にもその側鎖に第2の酸に不安定な保護基含有カルボキシル基を含ませた場合、カルボキシル基を保護している第2のエステル基が酸触媒反応によって脱離可能であるため、高い感度及び解像性を容易に得ることが出来る。また、特に2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンでは、モノマーの合成が容易かつ高収率で行えるため、大量供給が容易である。先の各実施例におい

て、モノマーおよび共重合体の合成の際、いずれも80%以上の収率が得られているのに注意すべきである。また、原料となる2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンは、メバロニックラクトンに比べて安価に入手できる。さらに、第2の保護基が多環性脂環式化合物の構造を有している場合、特にアダマンチル骨格を有している場合はRIE耐性も高く、かつ深紫外領域で高い透明性を有するため、ArFエキシマレーザのような極短波長の露光光源にも対応可能な新規な高感度レジストを提供できる。

【図面の簡単な説明】

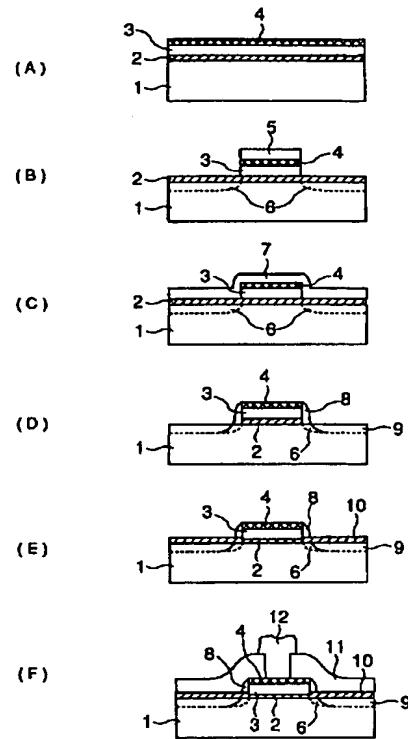
【図1】(A)～(F)は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造工程を示す図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ゲート電極
- 3 ポリシリコン膜
- 4 WSi膜
- 5 レジスト
- 6 N⁻型拡散領域
- 7 CVD酸化膜
- 8 サイドウォール
- 9 N⁺型拡散領域
- 10 热酸化膜
- 11 層間絶縁膜
- 12 配線層

【図1】

(A)～(F)は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造工程を示す図



フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶		識別記号	F I	
G 0 3 F	7/033		G 0 3 F	7/033
	7/039	6 0 1		7/039
	7/30			7/30
	7/40	5 2 1		7/40
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30
	21/3065			21/302
				R
				H